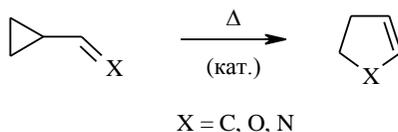


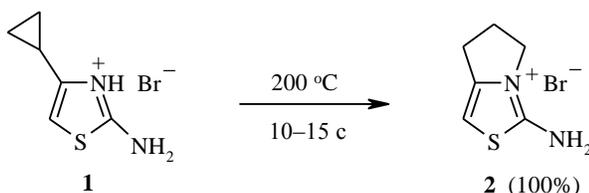
ПЕРЕГРУППИРОВКА БРОМИДА 2-АМИНО-4-ЦИКЛОПРОПИЛТИАЗОЛИЯ

Ключевые слова: бромид 3-амино-6,7-дигидро-5Н-пирроло[1,2-с]тиазолия, бромид 2-амино-4-циклопропилтиазолия, перегруппировка, расширение циклопропанового кольца, реакция в расплаве.

Реакции раскрытия циклопропанового кольца имеют важное значение для органического синтеза, так как открывают путь к получению различных ациклических, а также карбо- и гетероциклических соединений [1]. Важное место среди этих превращений занимают перегруппировки циклопропанов, сопряженных с кратными связями, приводящие к расширению 3-членного кольца с образованием 5-членных карбо- и гетеро-циклов (циклопентенов, дигидрофуранов, пирролинов) [2]:



Нами обнаружена новая сопровождаемая расширением 3-членного кольца перегруппировка бромид 2-амино-4-циклопропилтиазолия **1** в бромид 3-амино-6,7-дигидро-5Н-пирроло[1,2-с]тиазолия **2**:



Это превращение протекает без растворителя – в расплаве при температуре плавления соли **1** – с количественным выходом за несколько секунд. Помимо высокой скорости и выхода, примечательно и то, что в данном случае циклопропановое кольцо сопряжено не с двойной связью C–N, а с азотсодержащим ароматическим гетероциклом.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на приборе Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС.

Бромид 2-амино-4-циклопропилтиазолия (1) получают взаимодействием (бром-метил)циклопропилкетона [3] с тиомочевинной в воде. Т. пл. 197–199 °С (H_2O) (плавление сопровождается химическим превращением). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.7–1.0 (4H, м); 1.9 (1H, м); 6.41 (1H, с, Н-5); 9.1 (2H, уш. с, NH_2). Найдено, %: С 32.79; Н 3.92; Br 35.75; N 12.80; S 14.61. $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrN}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 32.59; Н 4.10; Br 36.14; N 12.67; S 14.50. При подщелачивании водного раствора соли **1** осаждается свободное основание – **2-амино-4-циклопропилтиазол (1')**. Т. пл. 79–80 °С (H_2O –MeOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.72 (4H, д, $J = 7.7$); 1.74 (1H, кв, $J = 7.7$); 5.96 (1H, с, Н-5); 6.6 (2H, уш. с, NH_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 140 $[\text{M}]^+$ (100), 139 $[\text{M}-1]^+$ (81), 97 (80), 81 (90), 80 (51). Найдено, %: С 51.12; Н 5.88; N 20.20; S 23.00. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 51.40; Н 5.75; N 19.98; S 22.87.

Бромид 3-амино-6,7-дигидро-5Н-пирроло[1,2-с]тиазолия (2). Т. пл. 247–249 °С (H_2O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.58 (2H, м, Н-6); 2.80 (2H, т, $J = 7.5$, Н-7); 4.00 (2H, т, $J = 7.5$, Н-5); 6.59 (1H, с, Н-1); 9.4 (2H, уш. с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.3 (С-6); 28.7 (С-7); 48.2 (С-5); 98.2 (С-1); 145.3 (С-7a); 164.4 (С-3). Найдено, %: С 32.69; Н 4.33; Br 35.79; N 12.65; S 14.32. $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrN}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 32.59; Н 4.10; Br 36.14; N 12.67; S 14.50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. А. Яновская, В. А. Домбровский, А. Х. Хусид, *Циклопропаны с функциональными группами: синтез и применение*, Наука, Москва, 1980.
2. О. Г. Куликович, *Успехи химии*, **62**, 887 (1993).
3. M. Calverley, *Tetrahedron*, **43**, 4609 (1987).

А. В. Самет, С. И. Фирганг, В. В. Семенов

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: sametav@yahoo.com*

Поступило в редакцию 08.04.2005